

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-133464

(43)Date of publication of application : 12.05.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

H05B 33/12

H05B 33/14

(21)Application number : 10-304906

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 27.10.1998

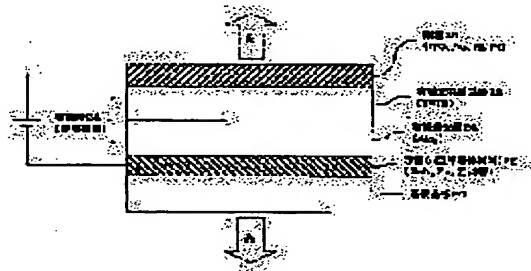
(72)Inventor : SUZUKI MOTOFUMI
OZAWA TAKAHIRO
FUJIKAWA HISAYOSHI
MIURA ATSUSHI
TAGA YASUNORI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element having high luminous characteristics, good durability and excellent in actual usage.

SOLUTION: In an organic EL element having an anode 30, a cathode 22 and an organic layers 24 comprising one or plural layers sandwiched between them, a transparent electrode or a metal electrode with large work function such as ITO and Au, for example, is used for the anode 30, and an (n) type semiconductor material which has a large gap, is transparent in a visible light region and has a small work function is used for the cathode 22. In the band gap of the semiconductor material used for the cathode 22 is not less than 3.0 eV, it is transparent in the visible light region and can be used for the transparent electrode. In addition, if the semiconductor material has almost the same level of electron affinity as electron affinity of the adjacent organic layer 24, an energy spike of the cathode 22 on the boundary surface between the cathode and the organic layer 24 can be made small. If the work function of the semiconductor material is smaller than the work function of the adjacent organic layer 24, an energy barrier is prevented from being formed between the organic layer 24 and the cathode 22. Semiconductor or GaN compound is suitable for the (n) type semiconductor material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-133464

(P 2 0 0 0 - 1 3 3 4 6 4 A)

(43) 公開日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H05B 33/26		H05B 33/26	Z 3K007
33/12		33/12	E
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全12頁)

(21) 出願番号	特願平10-304906	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
(22) 出願日	平成10年10月27日(1998.10.27)	(72) 発明者	鈴木 基史 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	小澤 隆弘 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74) 代理人	100075258 弁理士 吉田 研二 (外2名)

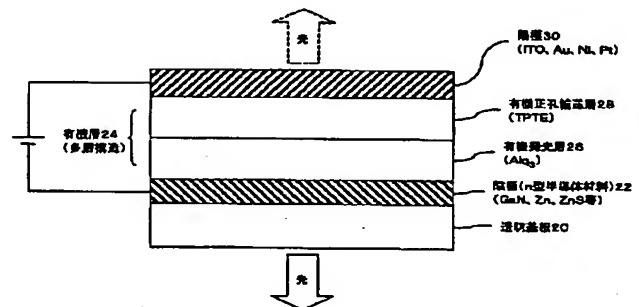
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 有機EL素子の発光特性が高く、かつ耐久性の良い実用性に優れた素子の提供。

【解決手段】 陽極30および陰極22と、これらに挟まれた1層または複数層の有機層24を有する有機EL素子において、陽極30として、例えばITO、Au等、仕事関数の大きい透明電極又は金属電極を用い、陰極22として、バンドギャップが大きく可視光領域で透明で、仕事関数の小さいn型の半導体材料を用いる。陰極22として用いられる半導体材料が、バンドギャップが3.0 eV以上であれば、可視光領域でほぼ透明であり、透明電極として用いることが可能となる。また、隣接する有機層24の電子親和力と同程度の電子親和力とすることで、該陰極22の有機層24との界面におけるエネルギーのスパイクを小さくできる。隣接する有機層24の仕事関数よりも半導体材料の仕事関数が小さければ、有機層24と陰極22との間にエネルギー障壁が形成されてしまうことが防止できる。このようなn型半導体材料は、例えばGaN系化合物半導体が好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極および陰極と、これらに挟まれた 1 層または複数層の有機化合物層より構成される有機電界発光素子であり、

前記陽極として、仕事関数の大きい金属又は透明電極が用いられ、

前記陰極として、バンドギャップが大きく可視光領域で透明で、仕事関数の小さい n 型の半導体材料が用いられていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の有機電界発光素子において、

前記半導体材料は、

バンドギャップが 3.0 eV 以上で、

電子親和力が隣接する有機層の電子親和力と同程度の値であり、

かつ、ドーピングによって n 型にした際に、仕事関数が、隣接する有機層の仕事関数よりも小さいことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機電界発光素子において、

更に、前記陰極を構成する前記半導体材料の一部を能動層として用いた薄膜トランジスタを有し、該薄膜トランジスタによって素子での発光を制御することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 4】 請求項 1 ～請求項 3 のいずれか一つに記載の有機電界発光素子において、

更に、素子外へ射出される発光光を所望の色とするための色変換層を備え、

該色変換層は、

前記半導体材料を用いて形成された前記陰極の少なくとも一部、又は前記陰極とは別に形成された前記半導体材料によって構成され、該半導体材料には変換色に応じて組成が調整され又は変換色に応じて所定濃度の不純物が添加されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機化合物を利用した有機電界発光素子（以下有機 EL 素子という）に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報化社会の進歩に伴い、従来の CRT よりも低消費電力でかつ薄型のディスプレイへのニーズが高まっている。この様なディスプレイとしては液晶ディスプレイやプラズマディスプレイがあり、すでに実用化されている。しかし、時代のニーズはさらに高度化し、さらに低消費電力化、鮮明なフルカラー化が望まれている。

【0003】最近、それらのニーズを背景に、有機化合物を利用した有機 EL 素子への期待が高まっている。これまでに報告されている素子の構造としては、陽極およ

び陰極の間に 1 層または複数層の有機化合物層が挟まれた構造となっており、有機化合物層としては 2 層構造あるいは 3 層構造がある。

【0004】2 層構造の例としては、陽極と陰極との間に正孔輸送層と発光層が形成された構造（特開昭 59-194393 号公報、Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)）又は陽極と陰極との間に発光層と電子輸送層とが形成された構造（USP No. 5, 085,947、特開平 2-250952 号公報、Appl. Phys. Lett. 55, P1489 (1989)）がある。また、3 層構造の例としては、陽極と陰極との間に正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造（Appl. Phys. Lett. 57, 531 (1990)）がある。また、単一層に全ての役割を持たせた単層構造（Nature, 347, 539 (1990)、Appl. Phys. Lett. 61, 761 (1992)）も高分子や混合系で報告されている。

【0005】図 8 は、一般的に知られた有機 EL 素子の構成を示している。図示するように、この素子は、ガラスなどの透明基板 10 上に設けられた陽極 12 と陰極 18 との間に、有機化合物層である発光層 16 と正孔輸送層 14 とが形成された 2 層構造を備えている。この場合の発光層 16 は、電子輸送層の機能も果している。

【0006】これら有機 EL 素子における発光メカニズムは、陽極 12 から注入された正孔と陰極 18 から注入された電子とが、正孔輸送層 14 あるいは電子輸送層を介して発光層 16 に到達し、そこで再結合することによって発光層 16 を構成する有機化合物の励起状態を作り出し、その励起状態が基底状態に戻るときに有機化合物の蛍光と同じ波長の光を放出するというものである。

【0007】発光層用材料として用いられる有機化合物は強い蛍光性を示す材料である。上記正孔輸送層 14、発光層 16、電子輸送層に使用可能な材料としては、これまで様々な有機化合物が報告されている。

【0008】たとえば、正孔輸送層の材料としては、芳香族 3 級アミンが報告されている。発光層 16 の材料としては、以下の化学式で表されるアルミニウムトリオキシシン（特開昭 59-194393 号公報、特開昭 63-295695 号公報）や、スチリルアミン誘導体、スチリルベンゼン誘導体（特開平 2-209988 号公報）が報告されている。また、電子輸送層の材料としては、オキサジアゾール誘導体等（Appl. Phys. Lett. 63, 2032 (1993)）が報告されている。

【0009】更に、これら低分子量の化合物ばかりではなく、高分子量の化合物でも多くの報告例があり、特にポリ（P-フェニレンビニレン）系誘導体（Nature, 347, 539 (1990)）は、単層構造の素子でも良好な特性が得られている。

【0010】一方、これら有機物に効率良く電子、正孔を注入するための電極としては、陰極 18 には仕事関数の小さい Mg、Ca 等の金属、あるいはそれらを主成分とする合金が用いられ、陽極 12 には透明電極として一

一般的なITO (Indium Tin Oxide) が用いられている。

【0011】そして、これらの材料を使用した有機EL素子は、その発光色や明るさから見て、発光素子としての性能は十分に実用レベルにある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの有機EL素子は未だ実用に至っていない。その最大の原因は素子の耐久性が乏しいことにある。

【0013】これまで、様々な素子構造および有機化合物を採用することにより、初期的には数1000cd/m²の高輝度が直流電圧10V程度で構成されているが、連続駆動あるいは長期保存によって輝度の低下と駆動電圧の上昇といった特性の劣化が起り、これが有機EL素子の実用化を妨げている。

【0014】素子の寿命を決定する重要な要因の一つに、電極界面における電子、正孔の注入効率の問題があげられる。電極界面において、電子、正孔の注入効率が悪いと、素子を駆動する電力が上昇し、ひいては素子の劣化を引き起す。さらに、消費電力の観点からも、電極界面における電子、正孔の注入効率の向上が望まれる。

【0015】図9に有機EL素子を構成する典型的な材料のエネルギー準位を示した。これらの材料を積層した場合、図10に示すような電子状態をとると考えられる。この場合、陰極Mgと発光層(アルミキノリノール錯体Alq₃)の界面で、電子に対するエネルギーの障壁が存在する。同様に、陽極と正孔輸送層の界面にも正孔に対するエネルギー障壁が存在する。このような障壁の存在は、電子や正孔の注入効率を低下させるため好ましくない。

【0016】一般的に、前記の有機材料に効率良く電子、正孔を注入するために、界面でのエネルギー障壁を無くす必要があり、そのためには陰極に仕事関数の小さな材料を用い、陽極には仕事関数の大きな材料を用いるとよいとされている。

【0017】ここで、有機EL素子では、陰極、陽極の少なくともどちらか一方を透明電極にする必要があるが、従来用いられている透明電極ITOの仕事関数は大きく、陽極に使うことが好ましい。必然的に陰極には仕事関数の小さな金属を用いる必要がある。仕事関数の小さな金属にはLi, Na, Mg, Ca等のアルカリ金属、アルカリ土類金属があるが、これらは非常に活性な金属であるため、素子の耐久性を低下させる原因になっている。また、陰極材料として考えた場合に、その仕事関数も必ずしも十分小さいとはいえない。一方、陽極材料に用いるITOの仕事関数も、正孔輸送材料との界面で障壁を作らない程十分に大きいとはいえない。したがって、素子の効率、耐久性の向上のためには新たな電極材料の開発が重要である。

【0018】陰極材料(電子注入層)として、ダイヤモンドを用いることがUSP NO.5349209に開示されている。

しかし、ダイヤモンドは良好なn型半導体にすることが困難であり、陰極材料などに用いるには、電気抵抗が大きすぎるという問題がある。また、ダイヤモンドの電子親和力が非常に小さいために、有機層との界面に大きなエネルギースパイクが生じ、電子を効率よく注入することができない。

【0019】また、特開平1-312874号公報、特開平2-196475号公報に、少なくとも一方が透明、又は透光性の電極層間に、無機半導体層のキャリア注入層を挿入した例が開示されている。しかし、これらの例では、用いる半導体の透光性が十分高くないため、発光が半導体層で吸収されてしまい、効率を低下させる。さらに、有機層と半導体層界面における電子状態が考慮されておらず、界面でのキャリアに対するエネルギー障壁や、ノッチの存在によって、キャリアの注入効率が必ずしも向上しないという問題がある。

【0020】また、これら有機EL素子を用いた画像の表示を考えた場合、高度に進歩した液晶表示素子に対抗できるだけの性能を持たせるためには、薄膜トランジスタ(TFT)を用いた能動的な駆動法と多色化が必須である。しかし、発光層等に用いられる有機物が、水分、プラズマ、熱等に弱いため、従来の半導体微細加工技術の応用にはかなりの制限が課せられることも問題になっている。

【0021】本発明は、これらの有機EL素子における問題を解決し、また、この有機EL素子を用いた表示装置などの製造を実現可能とする技術を提供することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためにこの発明は、以下のような特徴を有する。

【0023】まず、この発明は、陽極および陰極と、これらに挟まれた1層または複数層の有機化合物層より構成される有機電界発光素子であり、陽極として、仕事関数の大きい金属又は透明電極が用いられている。一方、陰極としては、バンドギャップが大きく可視光領域で透明で、仕事関数の小さいn型の半導体材料を用いることを特徴とする。

【0024】可視光領域で透明なn型半導体は、透明電極として用いることができ、更に従来陰極として用いられていたアルカリ金属やアルカリ土類金属等に比べて化学的に安定であるため、電極の腐食や、酸化等による素子の特性劣化を抑制でき、素子寿命を向上させることが可能となる。

【0025】また、陰極に上記のような半導体を用いた場合、陽極を必ずしも透明とする必要がなくなるため、より仕事関数の大きな金属を用いることができる。従来の素子で陽極に用いられているITOよりも仕事関数の大きな金属は、例えばNi, Pd, Ir, Pt, Au等であり、化学的に安定な物質が多く、材料選択の幅が広

がる。したがって、陰極にアルカリ土類金属、陽極にITOを用いた従来の素子に比べ、本発明の有機電界発光素子では、陽極、陰極のいずれの電極も化学的に安定であるため、耐久性の極めて高い素子を提供することができる。

【0026】更に、本発明の有機電界発光素子において、上記陰極として用いる半導体材料にはn型にドーピングされていることにより仕事関数が十分小さくなっている。したがって、従来の素子に比べ、陰極の仕事関数を小さく、陽極の仕事関数を大きくでき、電極と有機層の界面での電子や正孔に対するエネルギー障壁をなくすことができ、電子と正孔を非常に効率よく有機層に注入することができる。よって、素子の特性としては、低電圧で輝度の高い、高効率の特性を得ることが可能となる。

【0027】また、本発明の他の特徴は、上記半導体材料が、バンドギャップが3.0 eV以上で、電子親和力が隣接する有機層の電子親和力と同程度の値であり、かつ、ドーピングによってn型にした際に、仕事関数が、隣接する有機層の仕事関数よりも小さいことである。

【0028】このように、陰極として用いられる半導体材料のバンドギャップが3.0 eV以上であれば、可視光領域でほぼ透明であり、透明電極として用いることが可能となる。また、隣接する有機層の電子親和力と同程度の電子親和力であれば、該陰極の有機層との界面におけるエネルギーのスパイクを小さくできる。更に、隣接する有機層の仕事関数よりも半導体材料の仕事関数が小さければ、有機層と陰極との間にエネルギー障壁が形成されてしまうことが防止できる。したがって、このような半導体材料を陰極として用いることで、電子、正孔を効率的に有機層に注入可能であるため低電圧で発光輝度が高く、また、耐久性が高く、実用性に優れた素子を得ることが可能となる。

【0029】このような半導体材料としては、例えば、GaN系、AlN系、ZnO系、ZnS系等の化合物半導体等が適用可能であるが、特に、GaN系化合物半導体は、比較的容易にn型を作製でき、一般的に用いられる有機物の電子親和力と同程度の電子親和力を有し、かつ化学的に安定であり、微細加工技術が確立されているため有機ELの陰極として好適である。

【0030】本発明の他の特徴は、上述の有機電界発光素子において、前記陰極を構成する前記半導体材料の一部を能動層として用いた薄膜トランジスタを有し、該薄膜トランジスタによって素子での発光を制御することである。

【0031】有機層に流れ込む電流をこの薄膜トランジスタによって制御できるため、基板上に複数の有機電界発光素子を形成し、各素子を選択的に発光させることが容易で表示品質の高い表示装置とすることができる。また、この薄膜トランジスタの能動層を上述のような半導体材料からなる素子陰極と兼用させることができる

め、各素子に薄膜トランジスタを作り込むことによる製造工程の増加を最小限に抑えることができる。また、有機層の陽極あるいは陰極と、薄膜トランジスタとを異なる材料で形成すると、素子電極材料と薄膜トランジスタとの接続部における接触抵抗が加わることとなり、その分有機電界発光素子に流す電流が少なくなってしまう。しかし、本発明のように薄膜トランジスタの能動層と有機電界発光素子の陰極とを兼用させれば、非常に効率の良い素子を作製することが可能となる。

【0032】本発明の更に別の特徴は、上述の有機電界発光素子が、素子外へ射出される発光光を所望の色とするための色変換層を備え、該色変換層が、前記半導体材料を用いて形成された前記陰極の少なくとも一部、又は該陰極とは別に形成された前記半導体材料によって構成され、該半導体材料には変換色に応じて組成が調整され又は変換色に応じて所定濃度の不純物が添加されていることである。

【0033】従来のように色変換層として、蛍光色素あるいは蛍光顔料と樹脂などからなるバインダー等を用いると、蛍光量子効率の経時変化が大きく、長時間使用すると蛍光強度が低下し発光色も変わってしまうという問題や、有機電界発光素子の他層を形成する過程で色変換層が変質して蛍光効率が低下しやすいという問題点があった。しかし、陰極を構成する半導体材料と概ね等しい或いは同一材料で色変換層を形成するため、このような半導体材料からなる色変換層が長時間安定した光変換特性を発揮する。例えば、有機電界発光素子の半導体材料がGaN系半導体である場合に、色変換層として、例えばInGaN系半導体が適用可能である。このような材料は、発光効率が高く長時間使用しても特性の低下はほとんどない。また組成を制御することで様々な発光色が実現できるほか、微細加工が容易で高精細な多色発光素子の作製が可能となるとともに、安定な材料であるため後工程における特性低下もない。また陰極材料の一部としても利用することが可能であるから、色変換層を有機層、例えば発光層（電子輸送層）の直下に形成することができ、発光層での発光を効率よく変換できる。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いてこの発明の好適な実施の形態（以下実施形態という）について説明する。

【0035】【実施形態1】図1は、本実施形態1に係る有機EL素子の構成を示している。有機EL素子では、陰極22と陽極30の間に挟まれている有機層24に対し、電子・正孔を効率よく注入するために、仕事関数の小さい陰極22と仕事関数の大きな陽極30を用いる必要がある。従来は、上述のように陰極は金属、陽極は透明電極とする固定観点があったが、本実施形態1では、陰極22として、バンドギャップが大きく可視光領域で透明であるn型半導体材料を用い、一方陽極30と

しては、仕事関数の大きい金属材料を用いている。

【0036】本実施形態1のような陰極22に使用できる半導体としては、GaN系化合物半導体、AlN系化合物半導体、ZnO系化合物半導体、ZnS系化合物半導体等がある。これらの半導体材料はバンドギャップが大きく、電子親和力が小さく、Si等をドーピングしてn型にした場合に、アルカリ金属やアルカリ土類金属に比べてその仕事関数が同等かもしくはそれよりも小さくなる。また、電気抵抗を十分小さくすることも可能である。さらにバンドギャップが3eV以上であれば、可視光領域ではほぼ透明であるため、透明電極として用いることができる。また、このような半導体は、アルカリ金属やアルカリ土類金属に比べて化学的に安定であるため、電極の腐食、酸化による素子の劣化を抑制することができる。

【0037】ここで、陰極22に隣接する有機層24（本実施形態1では有機発光層26）との界面におけるエネルギーバリアを小さくするためには、陰極22である半導体と、有機層24の電子親和力の差が小さいことが望ましい。この様な条件を考慮すると、陰極22として窒化ガリウム（GaN）系化合物半導体（ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）が好適である。このGaN系化合物半導体は、比較的容易にn型を作製することができ、一般的に発光層等に用いられる有機物の電子親和力と同程度の電子親和力を有し、かつ化学的に安定であるためである。更に、このGaN系化合物半導体は、微細加工技術が確立されており、この点からも、有機EL素子の陰極22として最も好ましい。

【0038】陰極22に上記のような半導体を用いた場合、陽極30には仕事関数の大きな金属を用いることができる。従来の素子で陽極に用いられているITOよりも仕事関数が大きい金属は、Ni、Pd、Ir、Pt、Au等があり、化学的に安定な物質が多い。したがって、陰極にアルカリ土類金属、陽極にITOを用いた従来の素子に比べ、本実施形態1で示す素子は、陰極、陽極のいずれの電極も化学的に安定であり、耐久性を非常に高くすることが可能である。但し、陽極30としてITOを用いても良く、この場合には、完全に透明な有機EL素子を構成することができ、陽極側からも光を取り出すことができる。

【0039】また、本実施形態1に係る有機EL素子は、耐久性だけでなく、発光効率そのものも向上する。例えば、陰極22にGaN系半導体を用い、陽極30にAu、発光層26としてアルミキノリノール錯体 Alq_3 、正孔輸送層28としてトリフェニルアミン四量体TPTEを用いた場合において、図2は各層が孤立している場合のエネルギー準位を示している。素子を構成するためにこれらの層を積層した場合のエネルギー準位を図3に示す。

【0040】まず図2に示すように、GaNの電子親和力は2.7eVであり、n型にした場合、仕事関数はこの値とほぼ同程度まで小さくなる。一方、陽極30のAuの仕事関数は5.1eVである。従来の素子に用いられる電極に比べて陰極22の仕事関数が小さく、陽極30の仕事関数が大きいため、図9と図3との比較から理解できるように、電極と有機層の界面での電子や正孔に対するエネルギー障壁は存在しない。このため、電子と正孔を非常に効率よく有機層に注入することができる。したがって、陽極30と陰極22間に低電圧を印加することで、輝度の高い、高効率の発光特性の有機EL素子を実現することが可能となる。

【0041】

【実施例1】以下に、図1に示す本実施形態1に係る有機EL素子の製造条件等の一実施例を示す。

【0042】（1）GaN成膜

GaNは、有機金属気相成長法（以下「MOVPE: Metal Organic Vapor Phase Epitaxy」と記す）による気相成長により製造した。用いられたガスは、アンモニア（ NH_3 ）、ギャリアガス（ H_2 ）、トリメチルガリウム（ $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ）（以下「TMG」と記す）、トリメチルアルミニウム（ $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ）（以下「TMA」と記す）、トリメチルインジウム（ $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ ）（以下「TMI」と記す）、シラン（ SiH_4 ）、ジエチル亜鉛（ $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ）（以下、「DEZ」と記す）、シクロペンタジエニルマグネシウム（ $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ）（以下「CP2Mg」と記す）、アルシン（ AsH_3 ）及びジメチル亜鉛（以下「DMZ」と記す）である。

【0043】まず、有機洗浄及び熱処理により基板20である単結晶サファイア基板のa面を洗浄し、このa面を主面としてサファイア基板20をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着した。次に、常圧で H_2 を流速2リットル/分で約30分間反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板20をベーキングした。次に、温度を1150℃に保持し、 H_2 を20リットル/分、 NH_3 を10リットル/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分、 H_2 ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを 2.0×10^{-6} モル/分で導入し、膜厚約2.0μm、シリコン（Si）ドーピングのn型GaNから成る有機EL用の陰極22を作製した。

【0044】（2）有機EL層、電極層の成膜

上記の方法で作製した陰極（GaN）22の上に、有機発光層26を形成した。具体的には、真空蒸着法により真空度約 2×10^{-7} Torr、蒸着速度約30Å/分の条件でアルミキノリノール錯体（ Alq_3 ）を約600Å形成し、これを有機発光層26とした。その上に、発光層26と同条件でトリフェニルアミン四量体（TPTE）を約600Å形成し、これを有機正孔輸送層28とした。

【0045】陽極30は、真空度 1×10^{-4} Torr、蒸着速度約 $150 \text{ \AA}/\text{分}$ でAuを約 1000 \AA 成膜することにより形成した。

【0046】以上のようにして得られる有機EL素子の1個当たりの大きさは $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ であり、 $25 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ の基板20上に6個作製した。

【0047】比較例1として、ガラス基板上に高周波マグネトロンスパッタ法でITOを 1500 \AA 成膜して陽極30とし、その上に、上記と同様の方法で、正孔輸送層、発光層、を 600 \AA づつ蒸着した後、MgAg電極を真空蒸着し、比較用の有機EL素子を作製した。

【0048】比較例2として、ガラス基板上に高周波マグネトロンスパッタ法でITOを 1500 \AA 成膜して陽極30とし、その上に、上記と同様の方法で、正孔輸送層、発光層を、 600 \AA づつ蒸着した後、LiFを 5 \AA 蒸着し、その上にAl電極を 1500 \AA 真空蒸着し、比較用の有機EL素子を作製した。

【0049】(3) 特性評価

以上のように作製した有機EL素子(実施例1、比較例1、比較例2)の各陽極側に正、陰極側に負の直流電圧を印加し、基板側からの発光を観察した。なお、本実施形態1に係る有機EL素子では、積層構造が従来の素子と逆である。つまり、実施例1では金属電極が陽極30であり観察する基板側というのは陰極側となるのに対し、比較例1、2の有機EL素子では金属電極が陰極22であって観察する基板側とは、陽極側を意味する。

【0050】図4は、実施例1に係る有機EL素子と、比較例1及び2の有機EL素子の発光特性を示している。横軸は電極間に印加する電圧であり、縦軸は光電子増倍管で測定した発光強度である。比較例1のMgAg-ITO系の素子では、発光開始電圧が約 2.0 V 、比較例2のLiF/Al-ITO系の素子では、発光開始電圧が約 1.7 V である。これらに対し、本発明に係る実施例1のGa N -Au系の電極を用いた素子では、発光開始電圧が約 1.2 V まで大幅に低下し、発光効率が大幅に改善されていることが分かる。

【0051】【実施形態2】本実施形態2に係る有機EL素子は、上記実施形態1のように陰極としてn型半導体材料(例えばGa N 系)を用いた有機EL素子が、各素子での発光を制御するスイッチング素子として薄膜トランジスタ(TFT)を内蔵している。

【0052】図5は、このような本実施形態2に係る有機EL素子の構成を示している。

【0053】有機EL素子の陰極32として用いるn型半導体材料、例えばGa N 系半導体材料は、必ずしも単結晶である必要はなく、多結晶でも十分な特性が得られる。このため、Ga N をトランジスタ能動層として用いてTFTを構成することができ、この様なTFTを内蔵することで有機EL素子の選択的な駆動が可能になる。

【0054】本実施形態2において、ガラスやサファイ

ア等の透明基板20上に形成される有機EL部は、上述の実施形態1と同様に、陰極32としてGa N 等の半導体材料が用いられ、この陰極32と、仕事関数の大きな陽極30との間に多層構造(単層でも可)の有機層24が形成されている。

【0055】素子のTFT部は、能動層(TFT能動層兼用陰極:半導体層)と、この能動層(陰極32)上に形成されたゲート電極36、及び能動層(陰極32)と透明基板20との間に形成された配線層34を備える。ここで、配線層34に用いられる金属材料は、Al等、能動層であるn型Ga N (陰極32)とのオーミック性のよい材料が好ましい。配線層と34一部重なるように成膜したGa N 層(陰極32)の上には、仕事関数の大きなAu、Ni等の薄膜が形成され、これがTFT部のショットキーゲート電極36をなす。有機層24に流れ込む電流は、このショットキーゲート電極36に印加される電圧によって制御される。また適当な絶縁層38によって、配線層、ゲート電極等と直接触れないように有機層24が形成されており、その上に陽極30が形成されている。

【0056】有機EL素子において、これまでも、TFTによるアクティブマトリックス駆動を行うディスプレイが提案されている(特開平10-189252号公報、特開平10-161563号公報)。これらの技術は単純駆動に比べて高精細ディスプレイが可能となり、また駆動電圧が低減できるなどの優れた特徴があったが、下記のような問題があった。

【0057】即ち、これらの従来技術においては、TFTの能動層として、アモルファス状あるいは多結晶状のシリコンが用いられており、発光層への電流注入を制御するゲート部分はゲート電極-ゲート酸化膜-シリコンの3層構造のいわゆるMOS(Metal-Oxide-Semiconductor)構造をとっている。(i)このような多層構造では製造プロセスが複雑で効率的な素子作製が困難であるとともに、ゲート酸化膜の厚さにより特性が大きく異なる性質があり、ディスプレイとした場合に、各画素の発光状態を均一に制御することが難しい。(ii)また有機EL素子をより明るく発光させるためにはより多くの電流を流す必要があるが、アモルファスあるいは多結晶シリコンの電子移動はせいぜい数 $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度と小さい。このため電気抵抗が大きく、また有機EL層の陽極あるいは陰極と、TFTとが異なる材料で形成されていることにより、電極材料とTFTの接続部における接触抵抗が加わって、有機EL素子に流す電流値を高くできなかった。(iii)さらにシリコンはバンドギャップが 1.2 eV と小さいため、温度によるTFTの特性変化が大きいという問題もあった。

【0058】これに対し、本実施形態2のように有機EL素子の陰極(Ga N)をTFTの能動層に兼用したTFT内蔵型の有機EL素子は、TFTのゲート部分がゲ

ート電極-GaN層の2層のみからなるいわゆるMES (Metal-Semiconductor) 構造であり、簡便な製造プロセスで作製できる。また、均一な素子形成が可能で、ディスプレイの全面にわたって均一な発光が可能となる。またGaNの電子移動度は、単結晶で $800\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上、アモルファスあるいは多結晶状であっても $200\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上と多結晶のシリコンよりも大きく、また陰極32と、TFTの能動層とを同じGaNを用いて形成したことで、両者の接触抵抗は無い。したがって、電気抵抗が従来より大幅に小さくなり、同じサイ

【0059】また、この様なGaN-TFTを用いた有機EL素子は、従来のようなシリコンTFTを用いた場合に比較して、輝度が20%程度向上し、また各画素の輝度等のばらつきも従来の3%程度から1%以内に低減されている。

【0060】

【実施例2】以下に、図5に示す本実施形態2に係るTFT内蔵型有機EL素子の製造条件等の一実施例を示す。

【0061】ガラス基板20上に真空蒸着法によってAlを膜厚 $1\mu\text{m}$ 蒸着し、フォトリソグラフィーによるパターンニングと湿式エッチングとを行って、配線層34を形成した。

【0062】次に、基板温度を 500°C に保持し、 H_2 を 20 リットル/分 、 NH_3 を 10 リットル/分 、 TMG を $1.7\times 10^{-4}\text{ モル/分}$ 、 H_2 ガスにより 0.86 ppm に希釈されたシランを $20\times 10^{-4}\text{ モル/分}$ で導入し、膜厚約 $2.0\mu\text{m}$ 、シリコン(Si)ドーパの多結晶n型GaNを形成し、これにより有機EL部の陰極32を作製した。この陰極32をリアクティブイオンエッチングによって所望のパターンとした後、該陰極32の上に、スパッタリングによって、 Au/Ni の二層膜を形成し、所定の形状にパターンニングすることでゲート電極36を作製した。

【0063】更に、これら配線層34、陰極(GaN)32及びゲート電極36を覆うように、スパッタリングによって膜厚 $1\mu\text{m}$ の SiO_2 からなる絶縁層38を形成した。その後、リアクティブイオンエッチングによって、発光領域を形成する部分を開口した。

【0064】次に、真空蒸着法により蒸着速度約 30 Å/分 の条件で、 Alq_3 を約 600 Å 形成しこれにより有機発光層を得た。この有機発光層の上には、発光層と同条件でTPTEを約 600 Å 形成し、有機正孔輸送層を得た。最後に、陽極30として、蒸着速度約 150 Å/分 でAuを約 1000 Å 形成した。

【0065】以上のようにして得られた有機EL素子の

配線層34に負、陽極30に正の直流定電圧を印加し、さらにTFTのゲート電極36に負の制御用電圧を印加したところ、有機EL部での発光強度を制御できることが確認された。

【0066】【実施形態3】本実施形態3に係る有機EL素子は、発光層からの光を異なる波長に変換して多色発光を可能としたカラーディスプレイなどに用いるため、色変換層を備える。そして、上述の実施形態1及び2において有機EL素子の陰極として用いているGaN系化合物半導体材料をこの色変換層の材料としても用いている。

【0067】GaN系化合物半導体は、バンドギャップが 3.4 eV あり、青色のフォトルミネッセンスを示す材料であるが、この波長を、GaNにInを添加することによって長波長側にシフトさせることができる。例えば、 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ に不純物としてZn、Siをドーパした物は、緑色のフォトルミネッセンスを示す。また、 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ に不純物としてZn、Siをドーパした物は、赤色のフォトルミネッセンスを示す。

【0068】図6は、本実施形態3に係る有機EL素子の概略構成の一例を示している。なお、図6の有機EL素子は、色変換層を除けば、図5に示すTFT内蔵型有機EL素子(実施形態2)の構成と同様であり、対応するものには同一符号を付して説明を省略する。

【0069】ガラス基板20上には、色変換層40として、3つの組成の異なるInGaN層が形成されており、それぞれ青、緑、赤色の色変換層(40B、40G、40R)として用いる。上述のようにGaN半導体は、青色のフォトルミネッセンスを示すため、青色の色変換層は特に必要としないが、ここでは、色変換層としてInGaNを採用し、青色の色変換層40Bとして、例えば、 $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ の組成とした場合を例に説明する。緑色の色変換層40Gは、例えば $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の組成であり、また赤色の色変換層40Rは、例えば $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ の組成を有する。なお、本実施形態において、GaNおよびInGaNは、実際には「 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$ 」($0\leq x\leq 1$, $0\leq y\leq 1$, $0\leq x+y\leq 1$)で表わされるものである。

【0070】これらの色変換層40の上には、TFTの能動層及び有機ELの陰極を兼用するn型GaN層32が形成されており、その上には、有機層24が形成されている。本実施形態3のように色変換を行う場合、有機層24としては、短波長の光が得られる材料を用いる必要がある。したがって、有機発光層には、青色又はそれよりも短い波長の蛍光を示す材料を用いる。また、有機層24上の所定の領域には、仕事関数の大きな材料を用いた陽極30が形成されている。なお、図6では、各画素毎に隔離された陽極30を形成した例を示しているが、TFTを用いて各有機EL素子を駆動する場合に、有機EL層への注入電流はTFTのゲート電圧で制

御されるため、陽極 30 は必ずしも分離されている必要はない。

【0071】 以上のような構成において、有機 EL 素子の配線層 34 に負、陽極 30 に正の直流定電圧を印加し、さらに TFT のゲート電極 36 に負の制御用電圧を印加すると、有機層で発光した光が対応する色変換層 40 (40B、40G、40R) で青色、緑色、赤色にそれぞれ変換されて外部へ射出される。表示するイメージに応じて選択する TFT を制御すれば、対応する素子が発光し所望のイメージが表示可能なフルカラーのディスプレイを実現できる。

【0072】 なお、図 6 及び以上の説明では、各色ごとに色変換層 40 を形成した後、その上に陰極 32 を形成しているが、各色変換層 40 と陰極 32 とを一体化した構成でもよい。この場合、InGa_xN_{1-x} に不純物をドーピングして n 型とし、また変換すべき色に応じて InGa_xN_{1-x} の組成を調整して成膜して色変換層兼用の陰極を形成する。そして、各色に対応した素子については、例えば図 5 に示すような素子構成とすればよい。

【0073】 有機 EL 素子において発光層からの光の一部を異なる波長の光に変換することで多色発光を可能にしたディスプレイが従来より提案されている (特開平 10-177895 号公報、特開平 9-208944 号公報)。これらの技術は複数の発光層を用いることなく低コストで多色発光が可能になるなどの優れた特徴があったが、次のような問題があった。(i) 従来技術では色変換層は蛍光色素あるいは蛍光顔料と樹脂などからなるバインダーで形成されている。この色変換層では蛍光量子効率の経時変化が大きく、長時間使用すると蛍光強度が低下し発光色も変わってしまう。(ii) 通常は色変換層を形成して、その後に ITO 膜や有機 EL 層を形成するが、その過程で色変換層が変質して蛍光効率が低下しやすい。

【0074】 しかし、本実施形態 3 の有機 EL 素子では、図 6 のような有機 EL 素子の色変換層として、例えば InGa_xN_{1-x} を用いている。InGa_xN_{1-x} は発光ダイオード (LED) の発光層としても用いられている半導体で、発光効率が高く長時間使用しても特性の低下はほとんどない。また組成を制御することで様々な発光色が実現できるほか、微細加工が容易で高精細な多色発光素子の作製が可能となるとともに、安定な材料であるため後工程における特性低下も全くない。また、陰極材料と共通しているため実質的に陰極の一部として利用することができ、これにより色変換層を発光層 (電子輸送層) の直下に形成することができ、発光層での発光を効率よく変換できる。従来は基板上に色変換層-保護層-陽極 (ITO 膜)-正孔輸送層-発光層 (電子輸送層) と順に形成され、色変換層と発光層との間にいくつもの層が入る構造をとっているため、発光層での発光が分散し効率よく色変換をすることができなかった。これに対し、

本実施形態 3 では、以上のように InGa_xN_{1-x} 色変換層を用いており、従来と比較して色変換効率が 20% 向上し、高効率・低コストの多色発光素子を提供することが可能となる。

【0075】

【実施例 3】 以下に、図 6 に示すような本実施形態 3 に係る有機 EL 素子の製造条件等の一実施例を図 7 を参照して説明する。

【0076】 まず、ガラス基板 20 上の全面にスパッタ法により膜厚 1 μm の酸化シリコン (SiO₂) からなる絶縁層 50、膜厚 0.1 μm のチタン (Ti) からなる第 1 犠牲層 52 を順次形成した。その後、これらの上にフォトリソグラフィにより色変換層に対応する部分のフォトリソグラフィにより色変換層に対応する部分のフォトリソグラフィを除去した (図 7 (a) 参照)。

【0077】 次に、図 7 (b) のように、残ったフォトリソグラフィをマスクとして下層の第 1 犠牲層 52、絶縁層 50 をエッチングし、その後、フォトリソグラフィを除去した。

【0078】 続いて、MOCVD 法により、温度を 300℃ に保持しながら、N₂ または H₂ を 20 リットル/分、NH₃ を 10 リットル/分、TMG を 1.53 × 10⁻⁴ モル/分、TMI を 0.02 × 10⁻⁴ モル/分、DEZ を 4.0 × 10⁻¹ モル/分、モノシランを 5.0 × 10⁻³ モル/分で、20 分供給して、膜厚約 1 μm の In_{0.45}Ga_{0.55}N から成る Zn と Si を添加した InGa_xN_{1-x} 54 を形成した。

【0079】 その後、エッチングにより第 1 犠牲層 52 を除去すると、第 1 犠牲層 52 の上に形成された InGa_xN_{1-x} 54 が同時に除去されて青色発光の領域、即ち青色の色変換層 40B が形成得られた (図 7 (d) 参照)。

【0080】 図 7 (d) に示すように、試料の全面にスパッタ法により、膜厚 0.1 μm のチタン (Ti) からなる第 2 犠牲層 56 を形成してパターニングを行った。そして、図 7 (e) に示すように、MOCVD 法により、温度を 300℃ に保持しながら、N₂ または H₂ を 20 リットル/分、NH₃ を 10 リットル/分、TMG を 0.75 × 10⁻⁴ モル/分、TMI を 0.6 × 10⁻⁴ モル/分、DEZ を 4.0 × 10⁻¹ モル/分、モノシランを 5.0 × 10⁻³ モル/分で、20 分供給して、膜厚約 1 μm の In_{0.45}Ga_{0.55}N から成る Zn と Si を添加した InGa_xN_{1-x} 58 を形成した。エッチングにより第 2 犠牲層 56 を除去すると、第 2 犠牲層 56 の上に形成された InGa_xN_{1-x} 58 が同時に除去されて緑色発光の領域、つまり緑色の色変換層 40G が形成された。

【0081】 次に、TMG を 0.15 × 10⁻⁴ モル/分、TMI を 1.0 × 10⁻⁴ モル/分で他は同じ条件として同様なプロセスで膜厚約 1 μm の In_{0.45}Ga_{0.55}N から成る Zn と Si を添加した色変換層を形成することで、赤色発光の領域、つまり赤色の色変換層 40R が

形成された。

【0082】また、真空蒸着法によってAlを膜厚1 μ m蒸着し、フォトリソグラフィによるパターニングと湿式エッチングによって、色変換層40の上部の端面に、配線層34を形成した。

【0083】その後、各色変換層40の上に、有機ELの陰極兼TFTの半導体層となるn型GaN32を形成し、スパッタリングによって成膜したSiO₂からなる絶縁層38を形成し、TFT部分を絶縁した。

【0084】更にこれらの上に、有機層24として青色10 発光層となる亜鉛キレート錯体EM1を真空蒸着によって試料の前面に成膜し、さらに、正孔輸送層TPTEも、試料前面に蒸着した。その後、陽極としてAuを、機械的なマスクを通して発光部の上部に成膜し、マルチカラーの有機EL素子を作製した。

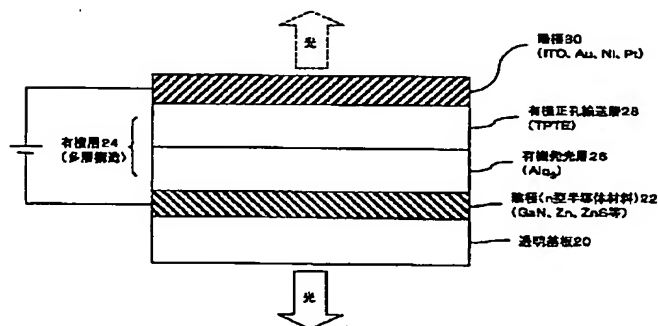
【0085】この素子に、直流電流を流して発光特性を測定したところ、各色変換層を通して得られる光のスペクトルのピーク波長は、それぞれ460nm、530nm、660nmで、光の三原色である青色、緑色、赤色の発光色を示すとともに、発光スペクトルの半値幅が小 20 さく色純度が優れた素子が得られた。

【0086】

【発明の効果】以上説明したように、この発明においては、有機EL素子の陰極として、バンドギャップが大きく可視光領域で透明で、仕事関数の小さいn型の半導体材料を用いる。したがって、電子、正孔を効率的に有機層に注入可能であるため低電圧で発光輝度の高い素子が得られ、また、電極材料として化学的に安定な材料を用いることができるため素子の耐久性が高まり実用性に優れた素子を得ることができる。

【0087】また、薄膜トランジスタを素子内に内蔵する場合に、該トランジスタの能動層として有機EL素子の陰極を利用すれば、各有機EL素子の発光制御を正確にかつ効率よく行うことができる。

【図1】



【0088】更に色変換層の材料として、有機EL素子の陰極（薄膜トランジスタの能動層兼用の場合も含む）を構成する半導体材料と共通化することで、化学的に安定な色変換層を得られるとともに、有機層のすぐ近くにこの色変換層を形成することも可能であり有機層で発光した光を効率的に色変換することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態1に係る有機EL素子の構成を示す図である。

【図2】 実施形態1の有機EL素子に用いられる各材料の個別のエネルギー準位を示す図である。

【図3】 図2の各材料を積層した場合のエネルギー準位を示す図である。

【図4】 実施例1と比較例1及び2の有機EL素子の発光特性を示す図である。

【図5】 本発明の実施形態2に係る有機EL素子の構成を示す図である。

【図6】 本発明の実施形態3に係る有機EL素子の構成を示す図である。

【図7】 実施形態3に係る有機EL素子の製造工程の一例を説明する図である。

【図8】 従来の有機EL素子の構成を示す図である。

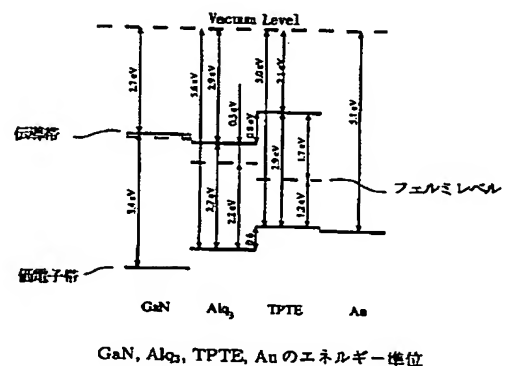
【図9】 従来の有機EL素子に用いられる各材料の個別のエネルギー準位を示す図である。

【図10】 図9の各材料を積層した場合のエネルギー準位を示す図である。

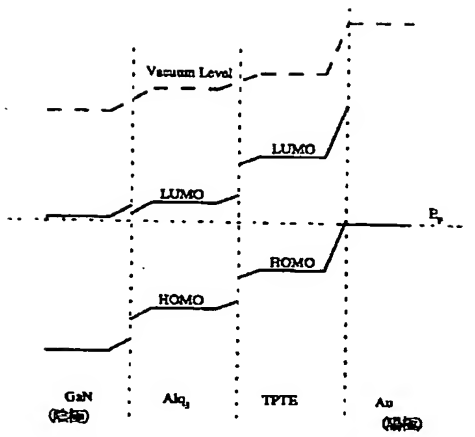
【符号の説明】

20 透明基板、22 陰極、24 有機層、26 有機発光層、28 有機正孔輸送層、30 陽極、32 陰極（TFT能動層兼用陰極）、34 配線層、36 ゲート電極（ショットキーゲート電極）、38、50 絶縁層、40、40B、40G、40R 色変換層、52 第1犠牲層、54、58 InGaN層、56 第2犠牲層。

【図2】

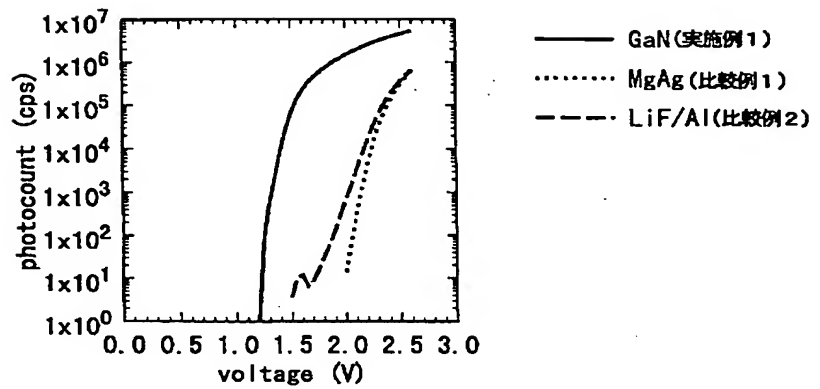


【図3】

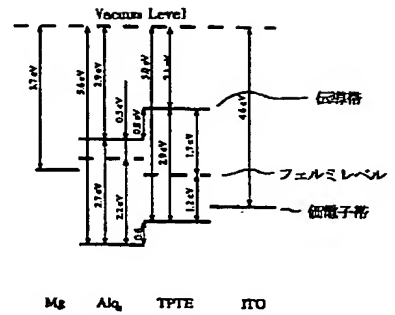


GaN, Alq₃, TPTE, Au のエネルギー準位

【図4】

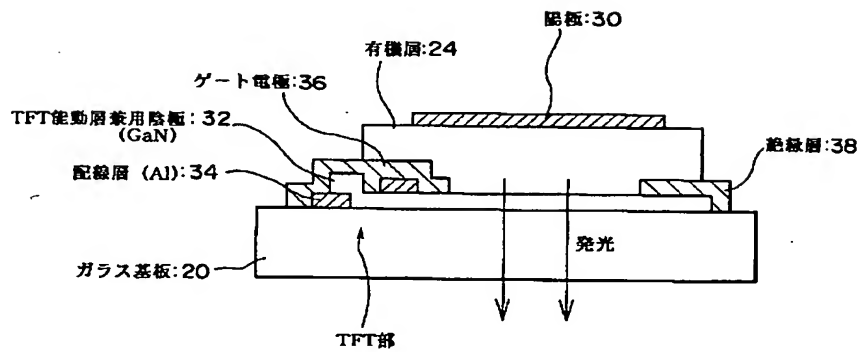


【図9】

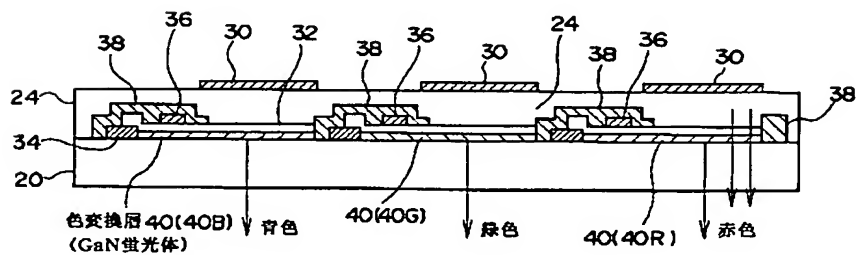


Mg, Alq₃, TPTE, ITO のエネルギー準位

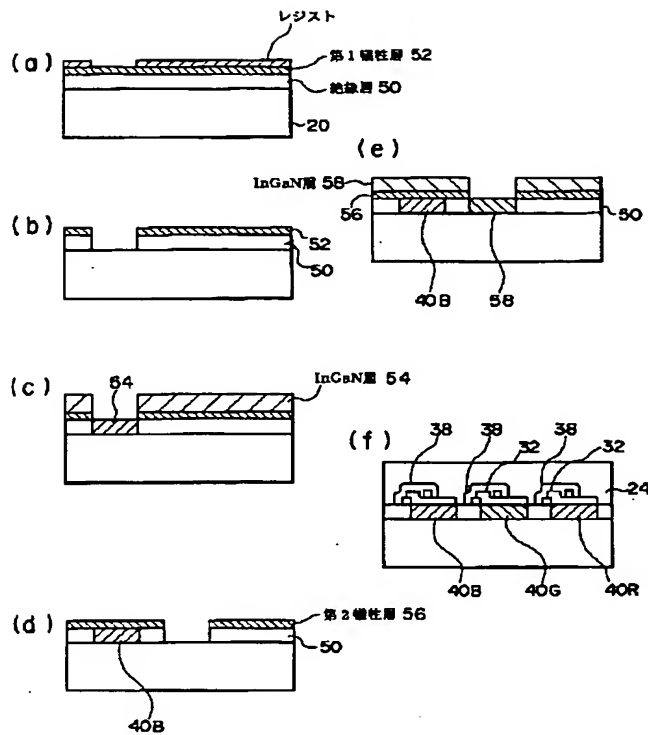
【図5】



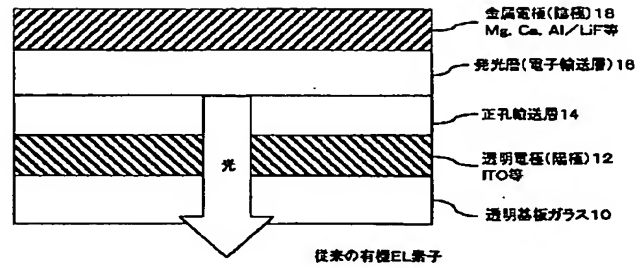
【図6】



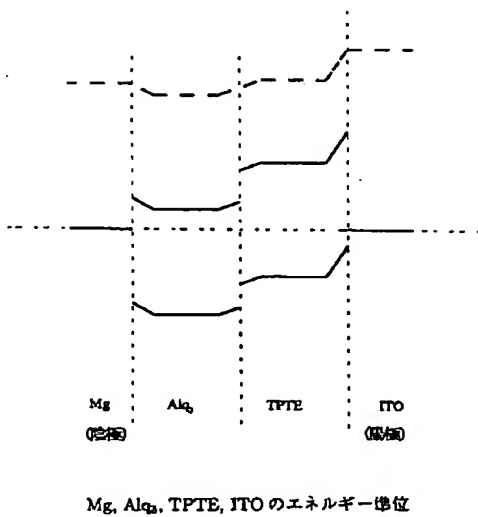
【図 7】



【図 8】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 藤川 久喜
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 三浦 篤志
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB06 AB12 CB00
DA01 DB03 DC00 EB00 EC00
FA01